

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/049995
PCT/JP00/05487

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

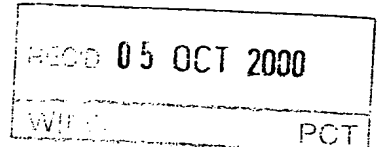
17.08.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月20日



出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第234155号

出 願 人
Applicant (s):

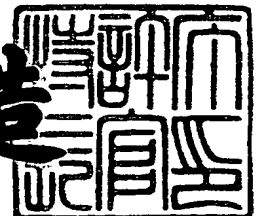
花王株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3075970

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0852

【提出日】 平成11年 8月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 齊藤 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 新田 秀一

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 山下 博之

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 坂田 裕史

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高嵩密度洗剤組成物の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 工程 (a) : 陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と該液体酸前駆体を中和するのに必要な量以上の水溶性アルカリ無機物質とを、アルカリ金属アルミノケイ酸塩が実質的に不存在下で混合して該液体酸前駆体を中和する工程、及び

工程 (b) : 工程 (a) で得られる混合物にアルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加して混合する工程、

を含む嵩密度 650 g/L 以上の高嵩密度洗剤組成物の製法。

【請求項 2】 得られる高嵩密度洗剤組成物中のアルカリ金属アルミノケイ酸塩の量が、該組成物の $18\sim 50$ 重量%である請求項 1 記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗浄性に優れる高嵩密度洗剤組成物の製法に関する。

【0002】

【従来技術】

嵩密度の比較的高い粉末洗剤の製法が注目されている。

特開平 3 - 3 3 1 9 9 号公報には、高速ミキサー／造粒機を用いて、 55°C 以下の温度で乾式中和後、液体バインダーを添加することにより粒状化する洗剤組成物の製法が開示されている。また、特開平 4 - 3 6 3 3 9 8 号公報には高速ミキサー／造粒機を用いて、 55°C 以上の温度で乾式中和後、液体バインダーを添加することにより粒状化する洗剤組成物の製法が開示されている。

上記の製法には、アルカリ金属アルミノケイ酸塩の存在下で陰イオン界面活性剤酸前駆体を中和する旨の手法が開示されている。しかしながら本発明者らは、この手法によるとアルカリ金属アルミノケイ酸塩の劣化や凝集が起こり、洗浄力が低下する問題点が生ずることを見出した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記問題点を解決し、洗浄力の優れた高嵩密度洗剤組成物の製法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、工程（a）：陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と該液体酸前駆体を中和するのに必要な量以上の水溶性アルカリ無機物質とを、アルカリ金属アルミノケイ酸塩が実質的に不存在で混合して該液体酸前駆体を中和する工程、及び工程（b）：工程（a）で得られる混合物にアルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加して混合する工程、を含む嵩密度 650 g/L 以上の高嵩密度洗剤組成物の製法に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

1. 工程（a）

陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体とは、陰イオン界面活性剤の酸形態であって室温ないし加熱により液状ないしペースト状のものをいい、中和反応により塩を形成するものである。陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）、 α -オレフィンスルホン酸（AOS）、アルキル硫酸（AS）、内部オレフィンスルホン酸、脂肪酸エステルスルホン酸、アルキルエーテル硫酸、ジアルキルスルホコハク酸等が挙げられる。液体酸前駆体は二成分以上を組み合わせ用いても良い。陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の量は所望の洗剤組成物の組成より適宜設定し得るが、中和反応により生成する陰イオン界面活性剤として、最終の高嵩密度洗剤組成物の 5～55 重量%が好ましく、5～45 重量%がより好ましく、10～40 重量%がさらに好ましく、20～40 重量%が特に好ましい。尚、洗剤組成物中の主界面活性剤が別の形態で提供される場合においても本発明は有効である。

【0006】

水溶性アルカリ無機物質は、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を中和可能なアルカリの性質を示す。このような水溶性アルカリ無機物質としては、炭酸ナト

リウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。水溶性アルカリ無機物質として、より好ましいものは炭酸ナトリウムである。炭酸ナトリウムは最終組成物において、洗剤ビルダー及びアルカリ剤として機能する。従って、工程（a）における水溶性アルカリ無機物質は、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の中和に必要な量以上配合することが好ましい。例えば、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の中和当量の1～20倍が好ましく、2～15倍がより好ましく、3～15倍が特に好ましい。

【0007】

水溶性アルカリ無機物質は粒子状が好ましく、その平均粒径は収率向上及び保存安定性の観点から30 μ m以上が好ましく、より好ましくは40～200 μ m、最も好ましくは50～100 μ mである。なお、粒子状水溶性アルカリ無機物質の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-700（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

【0008】

工程（a）においては、アルカリ金属アルミノケイ酸塩が実質的に不存在の条件下で混合操作を行う。ここで、アルカリ金属アルミノケイ酸塩が実質的に不存在とは、工程（a）中のアルカリ金属アルミノケイ酸塩の含有量が好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下の場合をいう。工程（a）でアルカリ金属アルミノケイ酸塩が多量に存在すると、酸である陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体との接触によりアルカリ金属アルミノケイ酸塩の劣化や凝集が生じ、それにより、得られる洗剤組成物の洗浄性能が低下してしまう。そこで、アルカリ金属アルミノケイ酸塩の実質的な不存在下という特定の条件下で混合操作を行うことにより、かかる問題を解消することができる。

【0009】

工程（a）において、水溶性アルカリ無機物質及び陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体以外に、任意成分の一部ないし全部を添加することができる。ここで配合可能な任意成分としては、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤（ポリカルボキシレートポリマー、ナトリウムカルボキシメチルセルロース等）、界面活性剤（脂肪酸又はその塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等）、珪藻土

、方解石、カオリン、ベントナイト、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0 0 1 0】

工程（a）で添加される任意成分は粒子状ないし粉体状のものを使用することが好ましく、塊状を粉碎して得られたもの、もしくは別途造粒されたものを用いても良い。その粒子径は200 μ m以下が好ましい。なお、任意成分は、水溶液ないしスラリー溶液として添加してもよいが、過度の凝集を防ぐために、水を含む場合は後述する水分量を超えないように調整することが好ましい。

上記、任意成分を添加する場合は、工程（a）の中和を行う前に、予め水溶性アルカリ無機物質と混合しておくことが好ましい。混合の程度は各成分が一樣に混合されていることが好ましい。例えば攪拌造粒機を用いる場合、攪拌造粒機の混合時間は5分間以内が好ましい。

【0 0 1 1】

工程（a）において、中和反応を促進させる為に水を加えても良い。水の添加量は、工程（a）における水溶性アルカリ無機物質（及び任意成分を含む場合はその乾燥重量も加えたもの）100重量部に対し、0.2～3重量部が好ましく、0.5～1.5重量部がより好ましい。中和反応を開始させる観点から0.2重量部以上が好ましく、洗剤粒子の凝集を抑える観点から3重量部以下が好ましい。なお、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体等の成分が水を含む場合、他の水溶液原料を用いる場合、又は水を含有する粉体原料を用いる場合は、それらの水分量を考慮して、添加すべき水分量を決定すれば良い。

【0 0 1 2】

また、中和反応を促進させる為のより好ましい態様として、上記の水の代わりにアルカリ水溶液ないしアルカリスラリー溶液（以下、アルカリ溶液と略する）を用いることが好ましい。アルカリ溶液を用いることで、水の場合と比較して中和反応をさらに促進できるだけでなく、得られる洗剤粒子の粒径を小さくすることができ、嵩密度を高くすることができる。

アルカリ溶液の添加量は陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の中和当量の0.05～0.5倍量が好ましく、0.10～0.45倍量がより好ましく、0.1

0～0.40倍量が特に好ましい。中和反応を開始させ、所望の効果をj得る点から中和当量の0.05倍量以上が好ましく、洗剤粒子の凝集を抑える点から0.5倍量以下が好ましい。アルカリ溶液中のアルカリ剤濃度が低い場合、洗剤粒子の凝集が起こる為、アルカリ溶液中のアルカリ剤濃度は20～50重量%が好ましく、30～50重量%がより好ましく、40～50重量%が最も好ましい。

【0013】

また、アルカリ溶液に使用されるアルカリ剤の種類としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と容易に中和反応を生じる強アルカリ水溶液が挙げられる。これらのうち、水酸化ナトリウム水溶液がコストの観点から好適に用いられる。かかるアルカリ溶液は、pHが12以上のものがより好ましく、添加する時はアルカリ溶液が一様に分散する程度に噴霧ないし滴下することが好ましい。アルカリ溶液は、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と混合する前に、水溶性アルカリ無機物質及びその他の任意成分との混合物に添加することが好ましい。

【0014】

工程(a)において中和を行う際、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体に、例えば硫酸等の無機酸を混合添加しているものを使用することが好ましい。このような無機酸と該液体酸前駆体をあらかじめ添加しておいたものを用いて、粉末ないし粒状の水溶性アルカリ無機物質を中和反応して得られる粒子は、無機酸由来の中和塩が粒子内部よりも粒子表面近傍に多く存在するため、粒子の粘着性が低く、かつ粒径の小さい粒子となり、粒子凝集を起こすことなく界面活性剤の含有量が高い粒子の製造が可能となる。また、このようにして得られる粒子は、多くの細孔を有することから、非イオン界面活性剤等の液体含有量の高い粒子を製造することが可能になる。無機酸の添加量は、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体1モルに対して0.1～1.0モルが好ましく、0.1～0.8モルがより好ましく、0.15～0.75モルがさらに好ましく、0.2～0.7モルが特に好ましく、0.25～0.65モルが最も好ましい。洗剤粒子の粗粒化抑制の観点から0.1モル以上であることが好ましく、濃縮洗剤の配合組成の自由度確保の観点から1.0モル以下であることが好ましい。

【0 0 1 5】

本工程において、液体酸前駆体と水溶性アルカリ無機物質を配合する順序は特に問わないが、水溶性アルカリ無機物質に陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を添加することが好ましい。

陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の添加方法としては、連続的又は複数回に分割して行っても良く、添加手段は複数回設けても良い。

【0 0 1 6】

工程（a）において、水溶性アルカリ無機物質に陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体を添加した後は、さらに攪拌造粒機を30秒以上、より好ましくは1分以上作動させることが好ましい。このような操作を設けることにより、中和反応を完結させることができるため好適である。

【0 0 1 7】

工程（a）の中和は、攪拌造粒機を用いて行うことが好ましい。攪拌造粒機は攪拌羽根と解砕／分散用チョッパー（又はこれに機能的に同等なもの）を具備するものが好ましい。

本発明に用いられる攪拌造粒機的具体例としては、バッチ式のものとして、バーチカルグラニュレータ（（株）パウレック製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、ゲーリックミキサー（明治機械（株）製）等が挙げられる。特に好ましくはレディゲミキサー、プロシェアミキサーである。連続式のものとして、連続式レディゲミキサー（中速ミキサー：滞留時間が比較的長い）や、高速ミキサー（滞留時間が比較的短い）としてCBリサイクラー（Loedige製）、タービュライザー（ホソカワミクロン（株）製）、シュギミキサー（（株）パウレック製）、フロージェットミキサー（（株）粉研製）等が挙げられる。なお、本発明において、上記ミキサーを適宜組み合わせ用いても良い。例えば、水溶性アルカリ無機物質とその他任意成分の混合と、陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体の添加による中和反応を異なった攪拌造粒機にて処理しても良い。

【0 0 1 8】

本発明に用いる攪拌造粒機は、内部の温度を調整する為のジャケットを具備す

るものや、ガス吹き込み操作を行う為のノズルを具備するものがより好ましい。
 このような、より好ましい攪拌造粒機の実例としては、特開平 10-296064 号公報や特開平 10-296065 号公報に記載の混合機が挙げられる。

【0019】

また、工程 (a) においては、ガスを吹き込みつつ中和を行うことが好ましい。
 これは中和反応で生じた余剰の水分を蒸発させ、かつ粒状物をガスを用いて冷却させることにより粒状物が大きな塊となるのを防止するためである。かかるガスとしては、 N_2 ガス、空気等が挙げられる。ガスの吹き込み量（通気量）は特に限定されないが、粒状物 100 重量部に対して毎分 0.002 重量部以上が好ましく、毎分 0.02 重量部以上がより好ましい。

【0020】

このような工程 (a) によって得られる陰イオン界面活性剤酸前駆体中和物と、残余の水溶性アルカリ無機物質及びその他任意成分を含有する混合物（以下、中和混合物と略する）は粉末状ないし塊状である。特に界面活性剤の比率が 20 重量%を越えるような洗剤を製造する場合、粗粒化ないし塊状化しやすく、小粒径粒状洗剤を得る目的で解砕工程を設けることが好ましい。

解砕方法は、解砕／分散用チョッパーを具備する攪拌造粒機内で工程 (a) に引き続いて行ってもよく、また他の解砕機を用いて行ってもよい。解砕機の実例としてはフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製）、スピードミル（岡田精工（株）製）等が挙げられる。

【0021】

2. 工程 (b)

工程 (b) では、工程 (a) で得られる混合物にアルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加して混合する。本工程では陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体は既に中和されているため、アルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加してもその劣化や凝集は生じない。よって、得られる洗剤組成物の洗浄性能の低下を抑えることができ、アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加による効果、即ち、金属イオン封鎖能や液体成分の担持能を向上させるという効果を十分発揮させることができる。

【0022】

アルカリ金属アルミノケイ酸塩は、非晶質又は結晶質のいずれかでも良いが、洗浄補助剤としての金属イオン封鎖能を有するものが好ましく、一般的に洗剤業界において、合成ゼオライトと言われているものが好ましい。アルカリ金属アルミノケイ酸塩は、平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ のものが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。なお、アルカリ金属アルミノケイ酸塩の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-700（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

【0023】

アルカリ金属アルミノケイ酸塩の量は最終産物である高嵩密度洗剤組成物の 18～50 重量%が好ましく、20～40 重量%がより好ましく、23～36 重量%が特に好ましい。金属イオン封鎖能を十分に作用させる為に 18 重量%以上が好ましく、洗剤組成物の組成自由度確保の点から 50 重量%以下が好ましい。

【0024】

また、アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加方法としては、一括で添加しても、また複数回に分けて添加しても良い。複数回に分けて添加する例としては、(i) 工程 (a) によって得られた中和混合物が粗粒化ないし塊状化した際の解砕を容易にする為に添加する場合（解砕助剤としての添加）、(ii) 後述の液体バインダーを添加する際に造粒性を調整する為に添加する場合（造粒調製剤としての添加）、又は (iii) 最終的に得られた洗剤粒子の表面改質前として添加する場合（表面改質剤としての添加）が挙げられる。

【0025】

工程 (b) において、アルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加したものを $600 \sim 1000 \mu\text{m}$ に造粒するには、液体バインダーを配合することが好ましい。

本発明における液体バインダーとは、配合することで粒子をまとめ、高嵩密度化させる性質を示す剤を指す。液体バインダーとしては、例えば水、液体非イオン界面活性剤、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、アクリル酸マレイン酸コポリマー等）の水溶液、脂肪酸等の洗剤組成物中の任意の液体成分が挙げられる。液体バインダーは二種以上を併用しても良い。液体バインダーの配合量は、洗剤粒子の凝集抑制の観点から、中和混合物 100 重量部に対し、20 重量部

以下が好ましく、15重量部以下がより好ましい。

【0026】

液体バインダーの添加方法としては、連続的又は複数回に分割して行ってもよい。液体バインダーはアルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加の前後に、工程（a）によって得られた中和混合物に対して添加することが好ましい。本発明において、任意成分の一部又は全部を工程（a）の場合以外に、工程（b）においても配合することができる。特に、上記の水溶性ポリマー水溶液を用いる場合は、造粒性の観点から工程（a）にて添加するよりも、工程（b）で添加することが好ましい。この場合、アルカリ金属アルミノケイ酸塩は、任意成分から持ち込まれる水分によって造粒性が左右されないように、上記（i）～（iii）で示したように複数回に分けて添加することで対応することができる。

【0027】

本発明の製法では、上記（iii）で示したような表面改質工程を設けることが好ましい。表面改質工程は、アルカリ金属アルミノケイ酸塩（ゼオライト）の他に、方解石、珪藻土、シリカ等を微粒子成分を用いても行うことができ、ある程度造粒が進んだ洗剤粒子に添加し、表面を被覆することで耐ケーキング性，流動性などの粉末物性を改善させる。

表面改質剤の配合量は、表面改質後の洗剤粒子中に2～15重量％、好ましくは4～12重量％含有される量とする。

【0028】

なお、本発明においてさらに、その他揮発性の化合物か、熱に敏感な任意成分を添加する場合は、本発明の工程（b）の少なくとも1回目のアルカリ金属アルミノケイ酸塩が添加され、粒径が整ってきた時点後に添加するか、最終的に表面被覆剤処理された粒子を、回転ドラム等の混合機を用いて混合することによりアフターブレンドされる。

また、本発明の製法によって得られる高嵩密度洗剤組成物を、他の洗剤組成物構成成分として用いても良い。

【0029】

上記の製法により、嵩密度650 g/L以上の粒状混合物であって洗浄性良好

な高嵩密度洗剤組成物を得ることができる。

本発明の製法によって得られる高嵩密度洗剤組成物は、以下の物性を示すものがより好ましい。

嵩密度：650～950 g/Lのものが好ましく、700～900 g/Lのものがより好ましい。なお、本明細書において嵩密度はJIS K 3362で規定された方法で求められる値である。

流動性：本明細書における洗剤組成物の流動性は、JIS K 3362に規定の嵩密度測定用のホッパーから、100 mLの洗剤組成物が流出するのに要する時間で示す。該時間が8秒以下のものが好ましく、7秒以下のものがより好ましい。

【0030】

洗浄性：洗浄性は相対洗浄率比で示す。相対洗浄率比は0.95以上のものが好ましく、0.98以上のものがより好ましい。相対洗浄率比が1に近いものほど、製法が与える個々の成分への影響がより小さくなることから好ましい。本明細書において洗剤組成物の相対洗浄率比は、次のようにして求める。

まず、測定対象となる洗剤組成物を水に溶解して洗剤組成物水溶液を得る。この水溶液を「測定用洗剤水溶液」とする。次に、測定用水溶液と同じ組成の水溶液を、該洗剤組成物を構成する個々の成分を水に添加、混合することにより得る。この水溶液を「対照洗剤水溶液」とする。測定用洗剤水溶液の洗浄力と対照洗剤水溶液の洗浄力とを、下記に示す洗浄力試験により求める。そして、相対洗浄率比＝（測定用洗剤水溶液の洗浄力）／（対照洗剤水溶液の洗浄力）として、相対洗浄率比を得る。

【0031】

<洗浄力試験>

（人工汚染布の作製）

表1に記載の組成の人工汚染液を布に付着させて人工汚染布を作製する。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行う。人工汚染液を布に付着させて人工汚染布を作製する条件は、グラビアロールのセル容量58 cm³ / cm²、塗布速度1.0 m/min、乾燥温度100℃、乾燥時間1分間とする。布は木綿金巾2003布（谷頭商店製）

を使用する。

【0 0 3 2】

【表 1】

| | |
|-------------------|--------------|
| ラウリン酸 | 0. 4 4 重量% |
| ミリスチン酸 | 3. 0 9 重量% |
| ペンタデカン酸 | 2. 3 1 重量% |
| パルミチン酸 | 6. 1 8 重量% |
| ヘプタデカン酸 | 0. 4 4 重量% |
| ステアリン酸 | 1. 5 7 重量% |
| オレイン酸 | 7. 7 5 重量% |
| トリオレイン酸 | 1 3. 0 6 重量% |
| パルミチン酸 n - ヘキサデシル | 2. 1 8 重量% |
| スクアレン | 6. 5 3 重量% |
| 卵白レシチン液晶物 | 1. 9 4 重量% |
| 鹿沼赤土 | 8. 1 1 重量% |
| カーボンブラック | 0. 0 1 重量% |
| 水道水 | 残部 |

【0 0 3 3】

(洗浄条件及び評価方法)

測定用又は対照洗剤水溶液 1 L に、上記で作成した 1 0 c m × 1 0 c m の人工汚染布を 5 枚入れ、ターゴトメーターにて 1 0 0 r / m i n で洗浄する。洗浄条件は次の通りである。即ち、洗浄時間：1 0 分間、洗浄剤濃度：0. 0 8 3 重量%、水の硬度：5° D H、水温：2 0 ° C、すすぎ：水道水にて 5 分間とする。

汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の 5 5 0 n m における反射率を自記色彩計（島津製作所（株）製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、5 枚の測定平均値を洗浄力（%）として示す。

【0 0 3 4】

【数 1】

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0035】

【実施例】

実施例 1

レディゲミキサー FKM-130D（（株）マツボー製）を用いて、表 2 に示す組成の洗剤組成物を 35 kg 単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根、解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機及び機内温度調節のためのジャケットを具備するものである。

操作は以下のように実施した。

＜粉体混合＞

炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径 56.1 μm）13.19 重量部及び蛍光剤 0.11 重量部を、上記レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数 130 r/min（周速度 3.4 m/s）、剪断機回転数 2850 r/min（周速度 27 m/s）の条件で 1 分間混合した。

＜中和＞

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS：分子量 322）9.40 重量部を 4 分間で加えた。この間、ミキサーのジャケットには 25℃の水を通して冷却した。LAS の添加中、機内温度は最高 75℃に達した。LAS 添加後、引き続きミキサーを同条件で 5 分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結させた。また、LAS の添加開始直後より、機内の通気（300 L/min）を行った。

【0036】

＜アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加＞

中和反応及び造粒操作の完了時点で、ミキサーを上記と同条件で作動させつつ平均粒径 4 μm のゼオライト（5.00 重量部）を加え、5 分間混合した。

＜液体成分の添加・表面改質＞

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、非イオン界面活性剤（0.98重量部）をミキサーに加え1分間混合し、次いで平均粒径4 μm のゼオライト（2.00重量部）を加え、さらに5分間混合した。引き続き40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分1.49重量部）水溶液を加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4 μm のゼオライト（3.50重量部）を加え、更に1分間ミキサーを作動させることによって表面改質処理を行った。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が640 μm 、嵩密度が795 g/L、流動性が7.1秒であり、優れた物性の粒子であった。また、相対洗浄率比は0.998であり、良好な洗浄性を示す粒子であった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と上記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0037】

実施例2

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）を用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

炭酸ナトリウム（実施例1と同じライト灰）12.88重量部及び蛍光剤0.11重量部を、上記レディゲミキサーにより、実施例1と同じ条件で1分間混合した。

<中和>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、LAS9.40重量部及び98%硫酸0.84重量部からなる混合物を4分間で加えた。この間、ミキサーのジャケットには25℃の水を通して冷却した。混合物の添加中、機内温度は最高80℃に達した。混合物の添加後、引き続きミキサーを同条件で5分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。また、混合物の添加開始直後より、機内の通気（300L/min）を行った。

【0038】

＜アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加＞

実施例 1 と同様に、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のゼオライト（5.00 重量部）を加え、5 分間混合した。

＜液体成分の添加・表面改質＞

実施例 1 と同様に、非イオン界面活性剤（0.98 重量部）、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のゼオライト（2.00 重量部）、40 重量% アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分 1.49 重量部）水溶液を加えて混合した。引き続き、実施例 1 と同じ表面改質処理を行った。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が $565 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 776g/L 、流動性が 7.3 秒であり、優れた物性の粒子であった。また、相対洗浄率比は 0.988 であり、良好な洗浄性を示す粒子であった。

＜アフターブレンド＞

実施例 1 と同様にして酵素、香料を添加し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0039】

実施例 3

用いるライト灰の量を 12.73 重量部とし、中和前に反応開始剤として 48 重量% NaOH 水溶液を 0.23 重量部、ライト灰と蛍光剤との混合物に加え、次いで粉体混合の工程の条件と同条件で 1 分 30 秒間混合する工程を追加した以外は実施例 2 と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が $550 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 780g/L 、流動性が 7.3 秒であり、優れた物性の粒子であった。また、相対洗浄率比は 0.990 であり、良好な洗浄性を示す粒子であった。

＜アフターブレンド＞

実施例 1 と同様にして酵素、香料を添加し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0040】

実施例 4

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）を用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

炭酸ナトリウム（実施例1と同じライト灰）12.22重量部及び蛍光剤0.11重量部を、上記レディゲミキサーにより、実施例1と同じ条件で1分間混合した。

<中和>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、LAS7.39重量部及び98%硫酸0.87重量部からなる混合物を4分間で加えた。この間、ミキサーのジャケットには25℃の水を通して冷却した。混合物の添加中、機内温度は最高75℃に達した。混合物の添加後、引き続きミキサーを同条件で5分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。また、混合物の添加開始直後より、機内の通気（300L/min）を行った。引き続き、脂肪酸0.97重量部を30秒間で添加した後、1分間混合した。

【0041】

<アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加>

実施例1と同様に、平均粒径4 μ mのゼオライト（6.05重量部）を加え、5分間混合した。

<液体成分の添加・表面改質>

実施例1と同様に、非イオン界面活性剤（1.51重量部）、平均粒径4 μ mのゼオライト（2.00重量部）、40重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分1.49重量部）水溶液を加えて混合した。引き続き、実施例1と同じ表面改質処理を行った。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が510 μ m、嵩密度が778g/L、流動性が6.5秒であり、優れた物性の粒子であった。また、相対洗浄率比は0.988であり、良好な洗浄性を示す粒子であった。

<アフターブレンド>

実施例1と同様にして酵素、香料を添加し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を

得た。

【0042】

実施例 5

レディゲミキサー FKM-130D（（株）マツボー製）を用いて、表 2 に示す組成の洗剤組成物を 35 kg 単位で製造した。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

炭酸ナトリウム（実施例 1 と同じライト灰）11.00 重量部及び蛍光剤 0.11 重量部を、上記レディゲミキサーにより、実施例 1 と同じ条件で 1 分間混合した。

<中和>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、LAS 11.76 重量部及び 9.8 %硫酸 1.05 重量部からなる混合物を 5 分間で加えた。この間、ミキサーのジャケットには 25℃の水を通して冷却した。混合物の添加中、機内温度は最高 85℃に達した。混合物の添加後、引き続きミキサーを同条件で 4 分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。また、混合物の添加開始直後より、機内の通気（300 L/min）を行った。

【0043】

<アルカリ金属アルミノケイ酸塩の添加及び解砕>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、解砕助剤として平均粒径 4 μm のゼオライト（5.00 重量部）を加え、5 分間混合した後、混合物をフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製）を用いて解砕した。

<液体成分の添加・表面改質>

解砕した混合物を上記レディゲミキサー内で上記と同条件で攪拌させつつ非イオン界面活性剤（0.70 重量部）をミキサーに加え 1 分間混合し、次いで平均粒径 4 μm のゼオライト（2.00 重量部）を加え、更に 5 分間混合した。引き続き 40 重量%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分 1.49 重量部）水溶液を加え 1 分 30 秒間混合し、続いて実施例 1 と同じ表面改質処理を行った。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が 560 μm、嵩密度が 780 g/L

、流動性が 7.4 秒であり、優れた物性の粒子であった。また、相対洗浄率比は 0.994 であり、良好な洗浄性を示す粒子であった。

<アフターブレンド>

実施例 1 と同様にして酵素、香料を添加し、嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0044】

比較例 1

レディゲミキサー FKM-130D ((株) マツボー製) を用いて、表 2 に示す組成の洗剤組成物を 35 kg 単位で製造した。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

炭酸ナトリウム (実施例 1 と同じライト灰) 13.19 重量部、平均粒径 4 μ m のゼオライト 7.00 重量部、及び蛍光剤 0.11 重量部を、上記レディゲミキサーにより、実施例 1 と同じ条件で 1 分間混合した。

<中和>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、LAS 9.40 重量部を 4 分間で加えた。この間、ミキサーのジャケットには 25℃ の水を通して冷却した。LAS の添加中、機内温度は最高 75℃ に達した。LAS 添加後、引き続きミキサーを同条件で 5 分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。また、LAS の添加開始直後より、機内の通気 (300 L/min) を行った。

【0045】

<液体成分の添加・表面改質>

ミキサーを上記と同条件で作動させながら、非イオン界面活性剤 (0.98 重量部) をミキサーに加え 1 分間混合し、40 重量% アクリル酸マレイン酸コポリマー (有効分 1.49 重量部) 水溶液を加え 1 分 30 秒間混合し、続いて実施例 1 と同じ表面改質処理を行った。

得られた洗剤組成物の粒子は、平均粒径が 650 μ m、嵩密度が 770 g/L、流動性が 6.9 秒であり、優れた物性の粒子であった。しかし、相対洗浄率比は 0.902 であり、洗浄性が劣るものであった。

<アフターブレンド>

実施例 1 と同様にして酵素、香料を添加し、洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0046】

【表 2】

| 配合 (重量%) | 実 施 例 | | | | | 比較例 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| L A S - N a | 28.00 | 28.00 | 28.00 | 22.00 | 35.00 | 28.00 |
| 石鹼 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.00 | 0.00 | 0.00 |
| ゼオライト | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 33.00 | 30.00 | 30.00 |
| 炭酸ナトリウム | 33.00 | 29.50 | 29.50 | 28.00 | 22.30 | 33.00 |
| 芒硝 | 0.50 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 5.00 | 0.50 |
| コポリマー* | 1.70 | 1.70 | 1.70 | 1.70 | 1.70 | 1.70 |
| ノニオン** | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 4.30 | 2.00 | 2.80 |
| 蛍光剤 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| 酵素 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 香料 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 水分 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

* : アクリル酸-マレイン酸コポリマー

** : 非イオン界面活性剤

【0047】

なお、ゼオライトとしては、ゼオライト 4 A (東ソー (株) 製) を、非イオン界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル (アルキル基の炭素数が 12 ~ 14 (平均 12.8) の第 1 級アルコールにエチレンオキサイドを平均 8 モル付加させたもの。) を、脂肪酸としてはパルミチン酸を、アクリル酸マレイン酸コポリマーとしては、ポリエチレングリコールを標準とするゲルパーミエ

ーション法により測定される重量平均分子量が7万のものを使用した。

【0 0 4 8】

【発明の効果】

本発明の製法により、洗浄性に優れる高嵩密度洗剤組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

アルカリ金属アルミノケイ酸塩の劣化や凝集が抑えられ、かつ洗浄力が優れた高嵩密度洗剤組成物の製法を提供すること。

【解決手段】

工程（a）：陰イオン界面活性剤の液体酸前駆体と該液体酸前駆体を中和するのに必要な量以上の水溶性アルカリ無機物質とを、アルカリ金属アルミノケイ酸塩が実質的に不存在下で混合して該液体酸前駆体を中和する工程、及び

工程（b）：工程（a）で得られる混合物にアルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加して混合する工程、

を含む嵩密度 6 5 0 g / L 以上の高嵩密度洗剤組成物の製法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社